

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 070 717 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.01.2001 Patentblatt 2001/04

(51) Int. Cl.⁷: C07D 487/08

(21) Anmeldenummer: 00114475.7

(22) Anmelddatum: 06.07.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 23.07.1999 DE 19933850
22.12.1999 DE 19962455

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Riechers, Hartmut, Dr.
67435 Neustadt (DE)
• Höhn, Arthur, Dr.
67281 Kirchheim (DE)
• Simon, Joachim, Dr.
68161 Mannheim (DE)
• Lang, Ortmund
66903 Ohmbach (DE)
• Schoenmakers, Hartmut, Dr.
69121 Heidelberg (DE)
• Rauls, Matthias, Dr.
67117 Limburgerhof (DE)
• Claerbout, Koen
9130 Verrebroek (BE)

(54) Verfahren zur Herstellung von reinem Triethylendiamin

(57) Herstellung von reinem Triethylendiamin (TEDA), wobei man TEDA verdampft, das dampfför- mige TEDA in ein flüssiges Lösungsmittel einleitet und anschließend das TEDA aus der so erhaltenen Lösung auskristallisiert.

EP 1 070 717 A1

Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinem Triethylendiamin (= TEDA = DABCO® = 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan) und Lösungen hieron.
- [0002] Triethylendiamin (TEDA), das unter Normalbedingungen ein Feststoff ist, ist ein bedeutender Katalysator für die Herstellung von Polyurethanschäumen.
- [0003] Für diese und andere Einsatzgebiete ist ein reines, möglichst geruchloses und reinweißes TEDA mit einer möglichst geringen Verfärbung, z. B. mit einer möglichst kleinen APHA-Farbzahl (DIN-ISO 6271), das diese Eigenschaften auch über längere Lagerzeiten (von z. B. 6, 12 oder mehr Monaten) beibehält, erwünscht.
- [0004] Zur Herstellung und Reinigung von TEDA sind verschiedene Verfahren bekannt:
- [0005] DT-A-24 42 929 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von TEDA durch Abspaltung von Glykol aus N,N'-Di(hydroxyethyl)piperazin in Gegenwart von Al₂O₃ als Katalysator.
- [0006] US-A-3,297,701 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Diazabicyclo-[2,2,2]-octanen durch Umsetzung entsprechender Hydroxyethyl- oder Aminoethyl-piperazine bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Metallphosphaten, wie z. B. Calciumumphosphat.
- [0007] DE-A-36 34 258 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Diazabicyclo-[2,2,2]-octanen durch Umsetzung entsprechender Hydroxyethyl- oder Aminoethyl-piperazine in Gegenwart von Zirkoniumphosphaten.
- [0008] DE-A-1 745 627 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von TEDA und Piperazin durch Umsetzung eines Ethylenamins an einem sauren Kieselsäure-Tonerde-Katalysator bei erhöhter Temperatur und Gewinnung des TEDAs durch Destillation und/oder Kristallisation.
- [0009] DE-A-37 18 395 beschreibt die Herstellung von TEDA durch Umsetzung eines acyclischen Hydroxyethyl-ethylenpolyamins und/oder cyclischen Hydroxyethyl-ethylenpolyamins in Gegenwart eines phosphorhaltigen Titandioxid- oder Zirkoniumdioxid-Katalysators.
- [0010] EP-A-111 928 beschreibt die Verwendung von bestimmten Phosphatkatalysatoren, wie z. B. Mono- oder Pyrophosphate des Magnesiums, Calciums, Bariums oder Aluminiums, bei organischen Kondensationsreaktionen, wie z. B. der Umsetzung von N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin zu TEDA.
- [0011] EP-A-382 055 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von TEDA, wobei man 1,2-Diaminoethan und 0 bis 200 Mol-% Piperazin an Al-, B-, Ga- und/oder Fe-silikatzeolithen bei erhöhter Temperatur umsetzt.
- [0012] EP-A-842 935 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von TEDA durch Umsetzung einer Aminverbindung, wie Monoethanolamin, an einem Katalysator zu einem Produkt enthaltend TEDA und Piperazin und anschließende Umsetzung dieses Produkts mit einer ethylierenden Verbindung, die zumindest ein N und/oder O-Atom enthält, in Gegenwart eines formselektiven Zeolithkatalysators.
- [0013] US-A-5,741,906 betrifft die Herstellung von TEDA durch Umsetzung einer Aminverbindung, wie Monoethanolamin, an einem Zeolithkatalysator vom Pentasil-Typ.
- [0014] Die bekannten Verfahren zur TEDA-Herstellung führen zur Bildung roher Umsetzungsprodukte, die neben TEDA noch Wasser, Nebenprodukte, wie z. B. Piperazin und hochmolekulare Polymerisate, sowie ein gegebenenfalls bei der Umsetzung eingesetztes Lösungsmittel enthalten. TEDA wird aus diesen Gemischen gewöhnlich durch diskontinuierliche oder kontinuierliche Destillation oder Rektifikation abgetrennt und meist in einem anschließenden Schritt durch Kristallisation oder Umröpfung gereinigt.
- [0015] TEDA ist aufgrund seiner Eigenschaften [hygroskopisch, temperaturempfindlich, Siedepunkt (174 °C bei Normaldruck) und Schmelzpunkt (158-160 °C) liegen dicht beieinander] schwierig und nur unter entsprechendem technischem Aufwand zu handhaben, ohne dass eine Verschlechterung der Qualität des TEDAs bezüglich Farbe, Farbstabilität (unerwünschte Zunahme der Farbzahl, z. B. gemessen als APHA-Farbzahl, über die Lagerzeit), Geruch (unerwünschter Geruch nach cyclischen gesättigten 5-Ring-N-Heterocyclen oder anderen cyclischen gesättigten 6-Ring-N-Heterocyclen und/oder aromatischen 5- oder 6-Ring-N-Heterocyclen) und Reinheit auftritt.
- [0016] Das nach den bekannten Verfahren nach einer Destillation oder Rektifikation erhaltene TEDA und hieraus hergestellte Lösungen ist/sind aufgrund der Farbe (z. B. gemessen als APHA-Farbzahl), Farbstabilität und/oder des Geruches meist nicht marktfähig und nur eine weitere Reinigungsstufe, wie eine technisch aufwendige Kristallisation oder Umröpfung, kann die TEDA-Qualität verbessern.
- [0017] Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, alternative Verfahren aufzufinden, die TEDA in verbesserter Qualität bereitstellen.
- [0018] DT-A-26 11 069 betrifft die Gewinnung von TEDA, wobei man dem rohen TEDA Propylenglykol zusetzt und anschließend fraktionierend destilliert.
- [0019] DE-A-28 49 993 offenbart ein Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von TEDA, wobei man dem rohen TEDA Wasser zusetzt und anschließend destilliert.
- [0020] JP-A-49 048 609 beansprucht ein Verfahren zur Reinigung von Piperazin und/oder TEDA durch fraktionierte Destillation einer Mischung enthaltend Piperazin und/oder TEDA, umfassend die Schritte Auflösen der Piperazin- und/oder TEDA-Destillate in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel flüssig oder gas-

förmig vorliegen kann, und Sammeln der Lösungen der Destillate. Mit diesem Verfahren soll anmeldungsgemäß die Aufgabe gelöst werden, Verstopfungen durch Feststoffe in der Destillationsapparatur zu verhindern. Die Beschreibung, die schematischen Darstellung der Destillationsapparatur und die Beispiele in dieser Patentanmeldung lehren, dass hierzu das Piperazin oder das TEDA am Kopf der Destillationskolonne in einem Kondensator zunächst verflüssigt und erst danach in dem Lösungsmittel aufgelöst wird.

5 [0021] Nachteilig an diesen Verfahren ist, dass sie das TEDA nicht in der erwünschten Qualität liefern.

[0022] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes, effizientes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von reinem Triethylendiamin (TEDA) und Lösungen hieron aufzufinden, das TEDA und TEDA-Lösungen mit verbesserter Qualität bezüglich Farbe, Farbstabilität, Geruch und Reinheit liefert.

10 [0023] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung von reinem Triethylendiamin (TEDA) gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man TEDA verdampft und das dampfförmige TEDA in ein flüssiges Lösungsmittel einleitet. Durch anschließende Auskristallisation des TEDAs aus der so erhaltenen Lösung wird reines TEDA mit der auf gabengemäß verbesserten Qualität erhalten.

15 [0024] Durch das erfindungsgemäße Verfahren, wobei die Einleitung des dampfförmigen TEDAs in ein flüssiges Lösungsmittel im Folgenden auch TEDA-Quench genannt wird, wird die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, die zur Qualitätsminderung führen, entscheidend verringert. Der flüssige Aggregatzustand des TEDAs am Ausgang der Verdampfungs- oder Destillationsapparatur wird erfindungsgemäß vermieden, die bei Destillationen übliche Verflüssigung des Destillats findet nicht statt.

20 [0025] Als Lösungsmittel für diesen TEDA-Quench eignen sich besonders cyclische oder acyclische (= aliphatische) Kohlenwasserstoffe (insbesondere verzweigte oder unverzweigte Alkane oder Alkangemische, wie z. B. n-Pentan, iso-Pentan, Cyclopentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, Petrolether), chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe (insbesondere chlorierte Alkane, wie z. B. Dichlormethan, Trichlormethan, Dichlorethan, Trichlorethan), aromatische Kohlenwasserstoffe (wie z. B. Benzol, Toluol, Xylole), chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe (wie z. B. Chlorbenzol), Alkohole (wie z. B. Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, und Polyetheralkohole, insbesondere Polyalkylenglykole, wie Diethylenglykol, Dipropylenglykol), Ketone (insbesondere aliphatische Ketone, wie Aceton, Methylketon, Diethylketon), aliphatische Carbonsäureester (wie z. B. Essigsäuremethylester, Essigsäure-ethylester), aliphatische Nitrile (wie z. B. Acetonitril, Propionitril), Ether (wie z. B. Dioxan, THF, Diethylether, Ethylenglykoldimethylether) und deren Gemische.

25 [0026] Zur erfindungsgemäßen Herstellung einer Lösung von reinem TEDA, die z. B. als Katalysatorlösung bei der Polyurethanschaumherstellung verwendet werden kann, wird als Lösungsmittel für den TEDA-Quench bevorzugt ein Alkohol (z. B. Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, Dipropylenglykol) eingesetzt. Die Farbzahl einer so erhaltenen 33 Gew.-%igen TEDA-Lösung in Dipropylenglykol beträgt kleiner 150 APHA, insbesondere kleiner 100 APHA.

30 [0027] Zur erfindungsgemäßen Herstellung von reinem (kristallinem) TEDA wird als Lösungsmittel für den TEDA-Quench bevorzugt ein aliphatischer Kohlenwasserstoff, insbesondere ein gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff mit 5 bis 8 C-Atomen (wie z. B. Pentan, Hexan, Heptan) verwendet. Die Kristallisation des reinen TEDAs aus der erfindungsgemäß hergestellten TEDA-Lösung kann nach den dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Die durch eine nachfolgende mehrstufige, oder bevorzugt einstufige, Kristallisation erhaltenen TEDA-Kristalle sind hochrein (Reinheit von im allgemeinen mindestens 99,5 Gew.-%, insbesondere mindestens 99,9 Gew.-%) und die Farbzahl einer 33 Gew.-%igen Lösung in Dipropylenglykol beträgt kleiner 50, insbesondere kleiner 30, APHA.

35 [0028] Die erfindungsgemäße Einleitung des dampfförmigen TEDAs in das flüssige Lösungsmittel erfolgt in einem Quenchapparat, z. B. bevorzugt in einem Fallfilmkondensator (Dünnschicht-, Rieselfilm- oder Fallstromkondensator) oder in einem Düsenapparat. Dabei kann das dampfförmige TEDA im Gleich- oder im Gegenstrom mit dem flüssigen Lösungsmittel geführt werden. Vorteilhaft ist die Einleitung des dampfförmigen TEDAs von oben in den Quenchapparat. Weiterhin vorteilhaft ist die tangentiale Zufuhr des flüssigen Lösungsmittels am Kopf des Fallfilmkondensators oder die Zufuhr des flüssigen Lösungsmittels durch eine oder mehrere Düsen um eine vollständige Benetzung der Innenwand des Quenchapparates zu erreichen.

40 [0029] Das Lösungsmittel kann im einmaligen Durchlauf oder als Kreislauflösung eingesetzt werden.

45 [0030] Die Menge des verwendeten Lösungsmittels ist nicht erfindungswesentlich und wird nach Zweckmäßigkeitsgesichtspunkten ausgewählt. Im allgemeinen wird so verfahren, dass, je nach Art des Lösungsmittels, Lösungen mit einem TEDA-Gehalt von ca. 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, erhalten werden.

50 [0031] Im allgemeinen wird die Temperatur im TEDA-Quench durch Temperierung des eingesetzten Lösungsmittels und/oder des Quenchapparates auf 20 bis 100 °C, bevorzugt 30 bis 60 °C, eingestellt.

[0032] Der Absolutdruck im TEDA-Quench beträgt im allgemeinen 0,5 bis 1,5 bar.

55 [0033] Durch die partielle Verdampfung des eingesetzten Lösungsmittels infolge der Wärmezufuhr des dampfförmigen TEDAs ist der Gasraum im Quenchapparat mit Lösungsmitteldampf gesättigt. Dadurch wird die Desublimation des dampfförmigen TEDAs und die dadurch bedingten Verstopfungsprobleme durch Feststoffablagerung in den Ausströmleitungen deutlich reduziert oder völlig verhindert.

[0034] Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte und zu verdampfende TEDA kann nach den bekannten

- Verfahren, z. B. durch Umsetzung von Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ethylenediamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Piperazin, N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin, N,N'-Bis(2-Hydroxyethyl)-piperazin, N-(2-Aminoethyl)-piperazin, N,N'-Bis(2-Aminoethyl)-piperazin, Morphin oder Mischungen hiervon an einem Katalysator [z. B. Metallpyrophosphate, Metallphosphat (wie Erdalkalimonohydrogenphosphat), Zeolithe, Zirkoniumphosphate, Al_2O_3 , SiO_2 , phosphorhaltiges TiO_2 oder ZrO_2] bei erhöhter Temperatur (im allgemeinen 250 bis 450 °C), erhalten werden. Üblicherweise beträgt hierbei der Druck 0,1 bis 50, insbesondere 0,1 bis 5, bar. Optional kann die Umsetzung in Gegenwart eines inerten polaren aprotischen Lösungsmittels (z. B. N-Alkylpyrrolidon (wie N-Methylpyrrolidon), Dioxan, THF, Dialkylformamid (wie Dimethylformamid), Dialkylacetamid (wie Dimethylacetamid)) und eines inerten Trägergases (z. B. N_2 oder Ar) durchgeführt werden.
- [0035] Das so erhaltene TEDA kann durch Destillation und/oder Kristallisation gereinigt werden.
- [0036] Derartige Verfahren sind z. B. beschrieben in DT-A-24 42 929, US-A-3,297,701, DE-A-36 34 258, DE-A-1 745 627, DE-A-37 18 395, EP-A-111 928, EP-A-382 055, EP-A-842 935, EP-A-842 936, EP-A-831 096, EP-A-952 152 und US-A-5,741,906.
- [0037] Die Verdampfung des im erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsprodukt verwendeten TEDAs, das die Qualitätsanforderungen bezüglich Farbe, Farbstabilität, Geruch und/oder Reinheit nicht erfüllt, kann nach den dem Fachmann geläufigen Verfahren und Bedingungen erfolgen, z. B. in einer Destillationsapparatur, wobei das TEDA oder ein Gemisch enthaltend das TEDA (rohes TEDA) vorgelegt wird. Bevorzugt wird das dampfförmige TEDA am Kopf oder in einem Seitenabzug einer Destillationskolonne erhalten. Das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete dampfförmige TEDA besitzt im allgemeinen eine Reinheit von größer 90 Gew.-%, bevorzugt größer 95 Gew.-%, insbesondere größer 97 Gew.-%.
- [0038] Die Zeitdauer zwischen Anfall des im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten dampfförmigen TEDAs und TEDA-Quench beträgt vorteilhafterweise ≤ 10 Sekunden.
- [0039] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt ausführen:
- [0040] Eine Mischung enthaltend das zu verdampfende TEDA, die z. B. in einem kontinuierlichen Verfahren durch Umsetzung von N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin in einem Gasphasenreaktor bei 320 bis 420 °C und 0,5 bis 1,5 bar in Gegenwart eines polaren aprotischen Lösungsmittels (z. B.: N-Alkylpyrrolidon (wie N-Methylpyrrolidon), Dioxan, THF, Dialkylformamid (wie Dimethylformamid), Dialkylacetamid (wie Dimethylacetamid)), eines Trägergases (z. B. N_2 oder Ar) und eines Erdalkalimonohydrogenphosphats als Katalysator erhalten wurde, wird in eine Destillationsapparatur mit einer Destillationskolonne mit z. B. ca. 30 theoretischen Stufen geleitet. Hier werden Leichtsieder (wie z. B. Wasser, Piperazin, N-Ethylpiperazin) bei einer Kopftemperatur von 100 °C bis 120 °C und einem Druck von im allgemeinen 500 mbar bis 1,5 bar über Kopf abgetrennt.
- [0041] Der Sumpfablauf wird in eine weitere Destillationskolonne mit z. B. ca. 25 theoretischen Stufen gepumpt. Bei einem Druck von im allgemeinen 500 mbar bis 1,5 bar wird in dieser Kolonne das gegebenenfalls bei der Synthese von TEDA verwendete Lösungsmittel aus dem Seitenabzug abgetrennt und optional wieder zurück zum Synthesereaktor gefahren und die Schwersieder werden über den Sumpfablauf ausgeschleust. Am Kopf der Kolonne wird TEDA mit einer Reinheit von größer 95 Gew.-%, insbesondere größer 97 Gew.-% über einen Teilkondensator dampfförmig abgezogen und in einem Fallfilmkondensator in einem Lösungsmittel (z. B. Pentan, Dipropylenglykol) bei einer Temperatur von im allgemeinen 30 bis 100 °C, bevorzugt 30 bis 60 °C, direkt schockartig abgekühlt und gleichzeitig gelöst (TEDA-Quench).

Beispiele

Beispiel 1

- [0042] Die Versuche wurden in einem mit elektrischen Heizbändern beheizten 4 l (Katalysatorvolumen) Salzbadreaktor (Rohrbündel aus 7 Rohren, Innendurchmesser 21 mm, Länge 2 m) aus rostfreiem Stahl durchgeführt. Die Rohrleitungen für den Reaktorfeed, Reaktoraustrag und den Destillationsteil waren zum Teil als Doppelmantelrohre ausgeführt und Ölbeheizt. Die Anlagenteile waren schutzbeheizt und wurden durch Einsatz verschiedener Heizkreisläufe an die jeweils erforderliche Temperatur individuell angepaßt.
- [0043] Als Katalysator wurde CaHPO_4 in Form von Tabletten (Durchmesser ca. 3 mm, Höhe ca. 3 mm) verwendet (Katalysatorschüttung).
- [0044] Der Katalysator wurde wie folgt hergestellt:
- [0045] $\text{CaHPO}_4 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ wurde 16 h bei ca. 250 °C in einem mit einer Entlüftungseinrichtung ausgestatteten Trockenschrank getempert. Anschließend wurde dem erhaltenen Pulver 2 Gew.-% Graphit zugemischt und die erhaltene Pulvermischung bei 270 bar mit Hilfe einer Strangpresse zu Tabletten verpresst.
- [0046] Das Einsatzgut von 1600 g/h sowie 150 NL/h (NL = Normliter = auf Normalbedingungen umgerechnetes Volumen) Stickstoff wurden bei Normaldruck in den auf 380 °C beheizten Salzbadreaktor geleitet (Katalysatorbelastung:

0,4 kg Einsatzgut pro l Kat. (Schüttvolumen) und pro h)).

[0047] Das Einsatzgut hatte folgende Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%):

5	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;">N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin</td><td style="padding: 2px;">33 %</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">N,N'-Di-(2-Hydroxyethyl)-piperazin</td><td style="padding: 2px;">12 %</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">Piperazin</td><td style="padding: 2px;">15 %</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">N-Methylpyrrolidon</td><td style="padding: 2px;">19 % (als Lösungsmittel)</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">Wasser</td><td style="padding: 2px;">21 %</td></tr> </table>	N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin	33 %	N,N'-Di-(2-Hydroxyethyl)-piperazin	12 %	Piperazin	15 %	N-Methylpyrrolidon	19 % (als Lösungsmittel)	Wasser	21 %
N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin	33 %										
N,N'-Di-(2-Hydroxyethyl)-piperazin	12 %										
Piperazin	15 %										
N-Methylpyrrolidon	19 % (als Lösungsmittel)										
Wasser	21 %										
10											

- 15 [0048] Das dampfförmige Reaktionsprodukt wurde in einem Quench mit Kreislaufflüssigkeit, die aus zuvor erhaltenem flüssigem Reaktionsprodukt bestand (siehe unten), bei 60 °C kondensiert (= Reaktionsautrags-Quench).
 [0049] Die Analyse des Kondensats ergab folgende Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%):

20	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;">Piperazin</td><td style="padding: 2px;">7 %</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">Ethylpiperazin</td><td style="padding: 2px;">3 %</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">Triethylendiamin (TEDA)</td><td style="padding: 2px;">29 %</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">N-Methylpyrrolidon</td><td style="padding: 2px;">23 %</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">Wasser</td><td style="padding: 2px;">27 %</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">Rest</td><td style="padding: 2px;">Schwersieder und andere Nebenprodukte</td></tr> </table>	Piperazin	7 %	Ethylpiperazin	3 %	Triethylendiamin (TEDA)	29 %	N-Methylpyrrolidon	23 %	Wasser	27 %	Rest	Schwersieder und andere Nebenprodukte
Piperazin	7 %												
Ethylpiperazin	3 %												
Triethylendiamin (TEDA)	29 %												
N-Methylpyrrolidon	23 %												
Wasser	27 %												
Rest	Schwersieder und andere Nebenprodukte												
25													
30													

[0050] Die nicht kondensierten Anteile wurden nach einem Gas/Flüssig-Abscheider über eine Kühlfalle und eine anschließende Waschflasche abgeleitet.
 [0051] Ein Teil des flüssigen Reaktionsproduktes wurde gekühlt und als Flüssigkeitskreislauf (für den Reaktionsautrags-Quench) verwendet, ein anderer Teil wurde kontinuierlich über eine Pumpe in eine Destillationskolonne (K 1) gepumpt. Die Glaskolonne mit einem Durchmesser von 50 mm war mit 60 Glockenböden ausgerüstet. Das Rücklaufverhältnis betrug etwa 1,4 : 1. Die Leichtsieder (Wasser, Piperazin, Ethylpiperazin) wurden bei Normaldruck und einer Kopftemperatur von 116 °C am Kopf der Kolonne flüssig abgezogen.
 [0052] Die Analyse der Leichtsiederfraktion ergab folgende Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%):

40	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;">Piperazin</td><td style="padding: 2px;">17 %</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">Ethylpiperazin</td><td style="padding: 2px;">9 %</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">Triethylendiamin (TEDA)</td><td style="padding: 2px;">2 %</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">Wasser</td><td style="padding: 2px;">63 %</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">Rest</td><td style="padding: 2px;">Nebenprodukte</td></tr> </table>	Piperazin	17 %	Ethylpiperazin	9 %	Triethylendiamin (TEDA)	2 %	Wasser	63 %	Rest	Nebenprodukte
Piperazin	17 %										
Ethylpiperazin	9 %										
Triethylendiamin (TEDA)	2 %										
Wasser	63 %										
Rest	Nebenprodukte										
45											
50											

[0053] Der Sumpfablauf der Destillationskolonne wurde bei 184 °C kontinuierlich in eine nachfolgende Destillationskolonne K 2 gepumpt. Die Glaskolonne K 2 mit einem Durchmesser von 50 mm war mit 50 Glockenböden ausgerüstet. Das Rücklaufverhältnis betrug etwa 10 : 1. Das Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon wurde bei einer Temperatur von 208 °C aus einem Seitenabzug oberhalb des 1. Glockenbodens abgezogen und wieder zum Reaktor geleitet, die Schwersieder wurden bei 225 °C über den Kolonnensumpf ausgeschleust. Am Kopf der Kolonne wurde TEDA dampfförmig abgezogen und bei ca. 30 °C im flüssigen Lösungsmittel Pentan (Mischung aus 80 Gew.-% n-Pentan und 20 Gew.-% iso-Pentan) schockartig abgekühlt und gleichzeitig gelöst (= TEDA-Quench). Für den TEDA-Quench wurde ein Fallstromkondensator (Rieselfilm- oder Fallstromkondensator) eingesetzt, bei dem dampfförmiges TEDA von oben eingeführt wurde.

leitet wurde. Die Pentanzufuhr erfolgte tangential am Kopf des Fallfilmkondensators. Die resultierende Lösung hatte folgende Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%):

5

Piperazin	0,02 %
Ethylpiperazin	0,02 %
Triethylendiamin (TEDA)	7,5 %
N-Methylpyrrolidon	0,01 %
Pentan	92 %

10

- 15 [0054] Nach der Abtrennung von Pentan durch Kühlungskristallisation bei 0 °C unter Stickstoff wurde TEDA in einer Reinheit von mindestens 99,5 Gew.-% erhalten.
 20 [0055] Eine 33 Gew.-%ige Lösung des erhaltenen TEDAs in Dipropylenglykol (DPG) besaß eine APHA-Farbzahl von 28.
 25 [0056] Das erhaltene TEDA wies keinen Geruch nach cyclischen gesättigten 5-Ring-N-Heterocyclen oder anderen cyclischen gesättigten 6-Ring-N-Heterocyclen und/oder aromatischen 5- oder 6-Ring-N-Heterocyclen auf.

Beispiel 2

- 25 [0057] Bei Durchführung des Versuchs wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch unter Verwendung von Dipropylenglykol (DPG) anstelle von Pentan als Lösungsmittel für den TEDA-Quench und ohne anschließende Kristallisation des TEDAs aus dem Lösungsmittel wurde folgendes Ergebnis erhalten.

Zusammensetzung der TEDA/DPG-Lösung (Angaben in Gew.-%):

- 30 [0058]

35

Piperazin	0,03 %
Ethylpiperazin	0,06 %
Triethylendiamin (TEDA)	25 %
N-Methylpyrrolidon	0,01 %
Dipropylenglykol	73 %

40

- 45 [0059] Diese TEDA/DPG-Lösung besaß eine APHA-Farbzahl von 140 und kann direkt als Katalysator bei der Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden.
 50 [0060] Die erhaltene TEDA/DPG-Lösung wies keinen Geruch nach cyclischen gesättigten 5-Ring-N-Heterocyclen oder anderen cyclischen gesättigten 6-Ring-N-Heterocyclen und/oder aromatischen 5- oder 6-Ring-N-Heterocyclen auf.

Vergleichsbeispiel

55

- [0061] Bei Durchführung des Versuchs wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei jedoch TEDA flüssig am Kopf der Glaskolonne K 2 abgezogen und kein TEDA-Quench durchgeführt wurde, wurde folgendes Ergebnis erhalten.

Zusammensetzung des Destillats (Angaben in Gew.-%):

[0062]

5

10

Piperazin	0,07 %
Ethylpiperazin	0,06 %
Triethylendiamin (TEDA)	98,8 %
N-Methylpyrrolidon	0,01 %

[0063] Die Kondensation von TEDA in einem Kondensator nach konventioneller Art und das Weiterleiten des flüssigen TEDAs bei den hierfür erforderlichen hohen Temperaturen (> 160 °C), z. B. in die Destillationsvorlage, führt zu erheblichen thermischen Belastungen des TEDAs und zur Bildung unerwünschter Zersetzungprodukte.

[0064] Das so gewonnene TEDA wies bezüglich seiner Farbe und seines Geruches ungenügende Eigenschaften auf und war deshalb nicht marktfähig:

20 APHA-Farbzahl einer 33 Gew.-%igen Lösung in Dipropylenglykol (DPG): 1000,
Geruch nach cyclischen gesättigten 5-Ring-N-Heterocyclen oder anderen cyclischen gesättigten 6-Ring-N-Heterocyclen und/oder aromatischen 5- oder 6-Ring-N-Heterocyclen.

25 [0065] Eine Schichtkristallisation des erhaltenen TEDAs als weitere Reinigungsstufe konnte die TEDA-Qualität bezüglich des Geruchs nicht entscheidend verbessern:

30 APHA-Farbzahl einer 33 Gew.-%igen Lösung in Dipropylenglykol (DPG): 130,
Geruch nach cyclischen gesättigten 5-Ring-N-Heterocyclen oder anderen cyclischen gesättigten 6-Ring-N-Heterocyclen und/oder aromatischen 5- oder 6-Ring-N-Heterocyclen.

Patentansprüche

- 35 1. Verfahren zur Herstellung einer Lösung von reinem Triethylendiamin (TEDA), dadurch gekennzeichnet, dass man TEDA verdampft und das dampfförmige TEDA in ein flüssiges Lösungsmittel einleitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das dampfförmige TEDA am Kopf oder in einem Seitenabzug einer Destillationskolonne erhält.
- 40 3. Verfahren zur Herstellung von reinem Triethylendiamin (TEDA), dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung von reinem TEDA gemäß den Ansprüchen 1 oder 2 herstellt und anschließend das TEDA aus dieser Lösung auskristallisiert.
- 45 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Lösungsmittel aus der Gruppe cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffe, chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, aliphatische Carbonsäureester, aliphatische Nitrile und Ether ausgewählt wird.
- 50 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als flüssiges Lösungsmittel Pentan oder Dipropylenglykol einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das dampfförmige TEDA zur Einleitung in das flüssige Lösungsmittel eine Reinheit von größer 95 Gew.-% besitzt.
- 55 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zu verdampfende TEDA durch Umsetzung von Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ethylenediamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Piperazin, N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin, N,N'-Bis(2-Hydroxyethyl)-piperazin, N-(2-Aminoethyl)-piperazin, N,N'-Bis(2-Aminoethyl)-piperazin, Morpholin oder Mischungen hiervon an einem Katalysator bei erhöhter Temperatur erhalten wurde.

EP 1 070 717 A1

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Katalysator um ein Metallphosphat oder einen Zeolith handelte.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen von 250 bis 450 °C in der Gasphase durchführte.
5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 4475

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 4 233 447 A (EDWARD C. Y. NIEH ET AL.) 11. November 1980 (1980-11-11) * Anspruch; Beispiel *	1	C07D487/08
D,A	EP 0 111 928 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 27. Juni 1984 (1984-06-27) * Ansprüche; Beispiele *	1	
D,A	US 5 741 906 A (JOSE GUADALUPE SANTISTEBAN ET AL.) 21. April 1998 (1998-04-21) * Ansprüche; Beispiele *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C07D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 31. Oktober 2000	Prüfer Zervas, B	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : In der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übernahmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 4475

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

31-10-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
US 4233447 A	11-11-1980	KEINE			
EP 111928 A	27-06-1984	US	4446320 A		01-05-1984
		EP	0069322 A		12-01-1983
		JP	1606897 C		13-06-1991
		JP	2022756 B		21-05-1990
		JP	59152350 A		31-08-1984
US 5741906 A	21-04-1998	BR	9705451 A		11-04-2000
		CN	1182744 A		27-05-1998
		EP	0842936 A		20-05-1998
		JP	10182562 A		07-07-1998

EPO FORM P04/1

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82